

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年12月23日 (23.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/111109 A1

- (51) 国際特許分類?: C08G 81/02, C08F 283/12, C08L 51/08, 83/10, C08K 5/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008114
- (22) 国際出願日: 2004年6月10日 (10.06.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-167185 2003年6月11日 (11.06.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 森川 達也 (MORIKAWA, Tatsuya) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 岸根 充 (KISHINE, Mitsuru) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHIWA, Sohta et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING GRAFT OR BLOCK POLYMER

(54) 発明の名称: 含フッ素グラフトまたはブロックポリマー

WO 2004/111109 A1

(57) Abstract: A graft or block polymer is disclosed wherein a fluorine rubber and a silicone rubber are chemically bonded. The graft or block polymer is composed of at least one silicone rubber segment and at least one fluorine-containing elastomer segment. The fluorine-containing elastomer segment is preferably an elastomer segment composed of vinylidene fluoride or tetrafluoroethylene, while the silicone rubber segment preferably has a dimethylsiloxane unit and/or methyl-3,3,3-trifluoropropylsiloxane unit.

(57) 要約: 本発明は、フッ素ゴムとシリコーンゴムが化学的に結合したグラフトまたはブロックポリマーを提供する。少なくとも1種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも1種の含フッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマーである。さらに、含フッ素エラストマーセグメントが、ビニリデンフルオライドからなるエラストマーセグメントまたはテトラフルオロエチレンからなるエラストマーセグメントであり、シリコーンゴムセグメントが、ジメチルシロキサン単位、および/またはメチル-3, 3-トリフルオロプロピルシリコキサン単位を有することが好ましい。

明 細 書

含フッ素グラフトまたはブロックポリマー

技術分野

[0001] 本発明は、少なくとも1種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも1種の含フッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマー、および該ポリマーと加硫剤からなる硬化用組成物に関する。

背景技術

[0002] シリコーンゴムとフッ素ゴムは、ともに耐油性、耐熱性を有するゴムであり、様々な分野において広く用いられている。シリコーンゴムは、フッ素ゴムでは対応が困難な特性である、耐寒性、低硬度、耐アミン性に優れており、さらに、加工面では、液状ゴムによるLIM成形など幅広い加工法に対応ができる。

[0003] 一方、フッ素ゴムは、卓抜した耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性を示すことから、シリコーンゴムでは得られない高い信頼性を示すことで、他素材では使用できない用途に用いられてきた。

[0004] この2つのゴムはお互いに補完し合う特性を有することから、ブレンド、アロイなどでうまく複合化できれば新たな素材を提供することが可能となることが期待され、従来からこの2つのポリマーの複合化について種々の検討が進められてきた。

[0005] 例えば、ヨウ素含有フルオロエラストマーとビニル基を含むシリコーンゴムのブレンド物を過酸化物架橋することが開示されている(例えば、特開昭55-50051号公報参照)。また、2重結合を導入したフッ素ゴムとシリコーンゴムをブレンドし、共架橋を行う方法が開示されている(例えば、特開平6-192524号公報参照)。しかし、相溶性の良くない2種のポリマーを単純ブレンドし、架橋しても、双方が充分に微細均一分散しにくいため、良好な特性は期待できない。

[0006] ブロックまたはグラフトに関する技術としては、フロン113にシリコーンゴムを溶解させて、VdF/HFPをグラフト結合させたエラストマー組成物が開示されている(例えば、特開平1-240552号公報参照)。しかし、グラフトの反応点が均質でないために、良好な特性は期待できない。

[0007] また、フッ素ゴムにテトラフルオロエチレン／プロピレン共重合体を用いたグラフト共重合体が開示されている(例えば、特開昭56-28219号公報参照)。しかし、キュアサイトがエポキシ基、アミノ基、有機酸基、ビニル基であり、良好な加硫特性は期待できない。

[0008] さらに、特定の官能基を有するオルガノシロキサンを用いて、フッ素ゴムとオルガノポリシロキサンの相溶性を改善した加硫性ゴム組成物の開示がある(例えば、特開平4-180930号公報参照)。しかし、該オルガノシロキサンは、フッ素ゴムポリマーとシリコーンとの相溶性を向上させるものであるが、フッ素ゴム成分を含有しない事から充分な相溶性を期待できない。

[0009] 本発明はフッ素ゴムとシリコーンゴムが化学的に結合したグラフトまたはブロックポリマーを提供する。

発明の開示

[0010] すなわち、本発明は、少なくとも1種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも1種の含フッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマーに関する。

[0011] 含フッ素エラストマーセグメントが、ビニリデンフルオライドからなるエラストマーセグメントまたはテトラフルオロエチレンからなるエラストマーセグメントであることが好ましい。

[0012] シリコーンゴムセグメントが、ジメチルシロキサン単位、および／またはメチル-3,3',3-トリフルオロプロピルシロキサン単位を有することが好ましい。

[0013] 一般式(1):

[0014] [化1]



[0015] (式中、 X^1 は、ヨウ素原子または臭素原子であり、 R_f^1 は、酸素原子を含むことも可能な炭素数1-30の2価のアルキレン基であり、 R^1 は、炭素数1-3のアルキル基である)で示される含フッ素化合物に含フッ素モノマーを重合して得られた含フッ素エラストマ

ーセグメントを有する含フッ素化合物と、アミノ基を1個以上有するシリコーンゴムとを反応させて得られることが好ましい。

[0016] また、本発明は、前記ポリマーおよび加硫剤からなる硬化用組成物に関する。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明は、少なくとも1種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも1種の含フッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマーに関する。

[0018] 本発明のグラフトまたはブロックポリマーは、少なくとも1種の含フッ素エラストマーセグメントを有することで、耐溶剤性に優れるなどフッ素ゴムの特長を硬化物に与える他、フッ素ゴムとシリコーンゴムのブレンドにおいてはミクロ分散を効果的に助ける相溶化剤としての効果を奏する。

[0019] 少なくとも1種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも1種の含フッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマーを得る方法としては、

(A) 末端にハロゲン原子を有する含フッ素化合物に、ハロゲン移動重合により、少なくとも1種のモノマーを重合させ、得られた含フッ素エラストマーとシリコーンゴムを結合させる方法、

(B) 末端にハロゲン原子を有するシリコーンゴムに、ハロゲン移動重合により、少なくとも1種のモノマーを重合させる方法、

などがあげられるが、これに限定されるものではない。

[0020] (A)としては、例えば、一般式(1)：

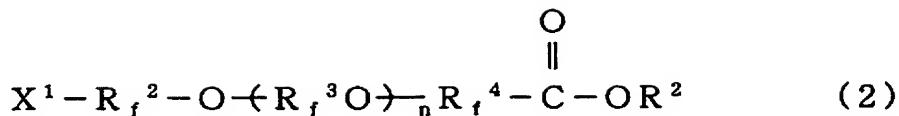
[0021] [化2]



[0022] (式中、 X^1 は、ヨウ素原子または臭素原子であり、 R_f^1 は、酸素原子を含むことも可能な炭素数1～30の2価のアルキレン基であり、 R^1 は、炭素数1～3のアルキル基である)で示される含フッ素化合物、

より好ましくは、一般式(2)：

[0023] [化3]



[0024] (式中、 $R_f^2 - R_f^4$ は、それぞれ同じであっても異なっていてもよく、2価の含フッ素アルキレン基であり、 X^1 は、ヨウ素原子または臭素原子であり、 R^2 は、炭素数1～3のアルキル基であり、nは、0～20の整数である)で示される含フッ素化合物と、少なくとも1種のモノマーを重合(ハロゲン移動重合)させて得られた含フッ素エラストマーセグメントを有する含フッ素化合物に、アミノ基を1個以上有するシリコーンゴムと反応させる方法があげられる。

[0025] R_f^1 としては、酸素原子を含むことも可能な炭素数1～30の2価のアルキレン基であり、

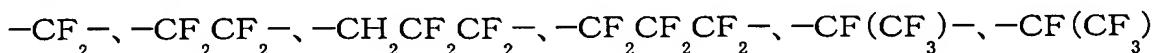
[0026] [化4]



[0027] (n、 $R_f^2 - R_f^4$ は、前記同様である)、 $-(CF_2CF_2)_m-$ 、 $-(CH_2CF_2CF_2O)_l(CF(CF_3)CF_2O)_m-$ 、 $-(CH_2CF_2CF_2O)_lCH_2CF_2-$ 、 $-(CF_2)_m(CF(CF_3)CF_2O)_lCF(CF_2O)_m-$ 、 $-(CH_2CF_2CF_2O)_l(CF_2CF_2O)_mCF_2-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2O)_l(CF(CF_3)CF_2O)_mCF(CF_3)-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2O(CH_2CF_2CF_2O)_nCH_2CF_2-$ (m、lは0以上の整数である)、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ などがあげられる。

[0028] $R_f^2 - R_f^4$ は、2価の含フッ素アルキレン基であり、炭素数1～5の含フッ素アルキレン基であることが好ましく、炭素数2～3の含フッ素アルキレン基であることがより好ましい。

[0029] R_f^2 、 R_f^3 、 R_f^4 としては、



CF_2- などがあげられる。これらのなかでも、 R_f^2 としては、フッ素ゴム成分の共重合しやすさの点から、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ が好ましく、 R_f^3 としては、合成のしやすさの点から、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ が好ましく、 R_f^4 としては、合成のしやすさの点から、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ が好ましい。

[0030] また、

[0031] [化5]



[0032] としては、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)-$ (nは0～20の整数である)が好ましい。

[0033] nは、0～20の整数であり、0～10であることが好ましく、0～5であることがより好ましい。nが、10を超えると合成時の不純物としてハロゲンを持たない化合物が副生する傾向がある。

[0034] X^1 は、後に架橋反応に用いることから、ヨウ素原子、臭素原子が好ましいが、反応性が高い点から、ヨウ素原子が特に好ましい。

[0035] R^1 、 R^2 としては、メチル基、エチル基、プロピル基などがあげられ、それらのなかでも合成のしやすさ、アミンとの反応性の高さの点から、メチル基が好ましい。

[0036] 一般式(1)または(2)で示される化合物としては、

$X^1-(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_1(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ 、 $X^1-(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_1\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ 、 $X^1-(\text{CF}_2)_1(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ 、 $X^1-(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_1(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ 、 $X^1-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_1(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ (X^1 は前記同様、m、lは0以上の整数である)、さらに具体的には、

$I(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{COOCH}_3$ 、 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ 、 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ 、 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ 、 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ (m、nはいずれも

0～20の整数である)

などをあげることができる。

- [0037] アミノ基を1個以上有するシリコーンゴムとしては、特に限定されるものではないが、一般式(3)：

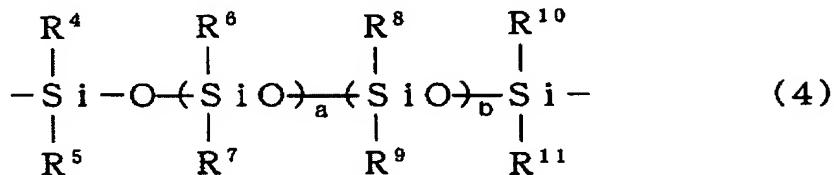


(式中、Y¹は、シリコーンゴムであり、R³は、水素原子または炭素数1～3のアルキル基、フェニル基またはその置換体であり、nは1以上の整数である)
が好ましい。

- [0038] R³としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基などがあげられるが、それらのなかでも反応性やアミド結合の化学的安定性の点から水素原子、メチル基が好ましい。

- [0039] シリコーンゴムとしては、一般式(4)：

- [0040] [化6]

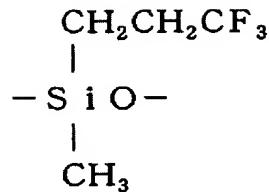


- [0041] (式中、R⁴～R¹¹は、それぞれ同じであっても異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アルケニル基、飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基、フェニル基、またはその置換体であり、aは、0～3000であり、bは、0～3000であり、10≤a+b≤3000である)

で示されるシリコーンゴムが好ましい。

- [0042] また、式(4)中の(R⁶R⁷SiO)、(R⁸R⁹SiO)で示されるそれぞれの繰り返し単位が、ジメチルシロキサン単位、または下記式で示されるメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルシロキサン単位

[0043] [化7]



[0044] であることが、得られた架橋物の耐熱性や耐薬品性の点から好ましい。

[0045] また、($\text{R}^6\text{R}^7\text{SiO}$)、($\text{R}^8\text{R}^9\text{SiO}$)は、各々のブロックセグメントが結合されたシリコーンゴムセグメントであってもよいし、両者がランダムに結合されたようなシリコーンゴムセグメントであってもよいし、一方の繰り返し単位からなるシリコーンセグメントであってもかまわない。

[0046] 炭素数1ー5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基など、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基など、飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ などがあげられるが、これらの中でも合成が容易である点から、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ が好ましい。

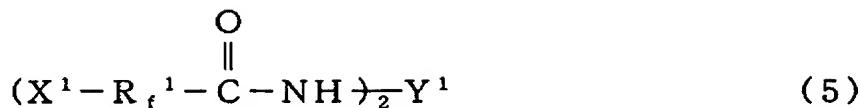
[0047] 式中のaは、0ー3000であることが好ましく、10ー2000であることがより好ましい。

[0048] bは、0ー3000であることが好ましく、0ー2000であることがより好ましい。

[0049] さらに、a、bは、 $10 \leqq a+b \leqq 3000$ を満たすことが好ましく、 $10 \leqq a+b \leqq 2000$ であることがより好ましい。a+bが、10未満であると、シリコーンゴムの性質がほとんど出ない傾向があり、3000を超えると、分子量が高すぎて取り扱いが難しくなる傾向がある。

[0050] (B)としては、例えば、一般式(1)または(2)で示される含ハロゲン化合物と一般式(3)で示されるアミノ基を含有する化合物とアミド化反応することにより得られる、一般式(5)：

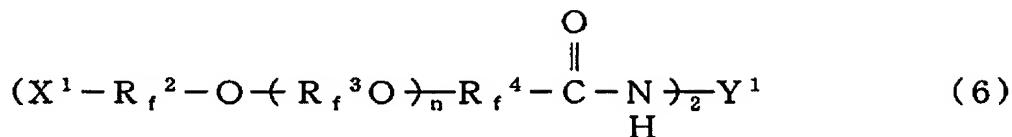
[0051] [化8]



[0052] (式中、 X^1 、 R_f^1 、 Y^1 は、前記同様である)

または、一般式(6):

[0053] [化9]



[0054] (式中、 X^1 、 R_f^2 ～ R_f^4 、 Y^1 は、前記同様である)

で示される化合物に、少なくとも1種のモノマーを重合(ハロゲン移動重合)することにより、少なくとも1種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも1種の含フッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマーを得ることができる。

[0055] 一般式(5)または(6)で示される含フッ素化合物の重量平均分子量は、500～50000であることが好ましく、1000～200000であることがより好ましい。

[0056] 一般式(5)または(6)で示される含フッ素化合物は、ハロゲン基が含フッ素化合物の両末端に配置されているため、含フッ素化合物自身を硬化できることでき、フッ素ゴムとブレンドした際には、共加硫を行うことができ、特性のバランスがとれた硬化物を得ることができる。

[0057] 方法(A)および(B)のアミド化反応の方法としては、特に限定されるものではなく、通常用いられている方法により行うことができる。

[0058] 方法(A)と方法(B)では、方法(A)の方が、連鎖移動性の点で有利である。

[0059] また、方法(A)および(B)のハロゲン移動重合法について説明する。

[0060] 炭素-ハロゲン結合は、比較的弱い結合であって、ラジカル発生源の存在下にラジカルとして開裂する。生じたラジカルの反応性が高いために、モノマーが付加成長反応を起こし、しかる後にハロゲン化合物からハロゲン原子を引き抜くことにより反応を

停止する。

- [0061] ハロゲン移動重合法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など公知の方法が採用できる。乳化重合を採用する場合には国際公開第00/01741号パンフレットに記載されているシード重合法、特公昭63-8406号公報、特公昭62-288609号公報に記載されているマイクロエマルジョン法などがあげられるが、特に限定されるものではない。
- [0062] ハロゲン移動重合を乳化重合で行う場合には、末端にハロゲン原子を有する化合物を乳化剤にて水中に分散させ(液相部分)、気相部分を窒素などで置換したのち、目的とする含フッ素エラストマーセグメントと同じ組成のモノマーガスで加圧し、重合を行なうものである。
- [0063] 反応槽はこの液相部分とモノマーガスからなる気相部分とから構成されており、反応槽内に、重合開始剤を投入して重合を開始する。重合を継続していくとモノマーが消費され、反応槽中のモノマー濃度が低下していくため、追加モノマーを供給し続ける。追加モノマーの比率は、追加されるモノマーおよび目的とするポリマーの組成によるが、重合初期の反応槽内モノマー組成を一定に保つ比率であることが好ましい。
- [0064] 重合時の圧力は、特に限定ではなく、適宜最適な圧力が採用される。
- [0065] さらに、液相部分を攪拌することが好ましい。攪拌の手段としては、たとえばアンカーワーク、タービン翼、傾斜翼なども使用できるが、モノマーの拡散とポリマーの分散安定性が良好な点からフルゾーンやマックスブレンドと呼ばれる大型翼による攪拌が好ましい。攪拌装置としては、横型攪拌装置でも縦型攪拌装置でもよい。
- [0066] 重合温度はとくに制限ではなく、重合開始剤の種類にしたがって最適な温度が採用される。ただ、高くなりすぎるとポリマー主鎖への連鎖移動反応や、ヨウ素基などの不安定化が起こりやすく目的とする重合体が得られないことがある。好ましくは5-120°C、さらに好ましくは10-90°Cである。
- [0067] ハロゲン移動重合をして、含フッ素エラストマーセグメントを形成するモノマーとしては、少なくとも1種以上のフルオロオレフィンを含み、その共重合モノマーとして、フルオロオレフィン以外のエチレン性不飽和化合物を含んでもよい。
- [0068] 本発明で用いられるフルオロオレフィンとしては、 $CX^2X^3=CX^4X^5$ で示されるものが

好ましい。式中の X^2 — X^4 は、水素原子、またはハロゲン原子、 X^5 は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数1—9で、水素の一部または全部がフッ素原子で置換されたアルキル基、または炭素数1—9で、水素の一部または全部がフッ素原子で置換されたアルコキシ基であり、該オレフィンは少なくとも1つのフッ素原子を含む。

[0069] $CX^2X^3=CX^4X^5$ で示されるフルオロオレフィンとしては、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、ビニリデンフルオライド(VdF)、テトラフルオロエチレン(TFE)、トリフルオロエチレン、ペントフルオロプロピレン、ビニルフルオライド、ヘキサフルオロイソブテン、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)などがあげられる。

[0070] 前記パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)は、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)(PEVE)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)などがあげられる。

[0071] また、 $CX^2X^3=CX^4X^5$ 以外のフルオロオレフィンとしては、

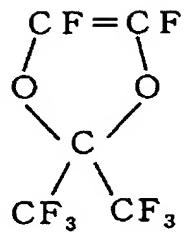
$CF_2=CFOCF_2$ $CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF_2$ $OCF=CF_2$ などのポリフルオロジエン類、一般式(7)：

[0072] [化10]



[0073] (式中 Y^2 は、 $-CH_2I$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_2F$ 、 $-SO_3M$ (Mは水素、 NH_4 基またはアルカリ金属)、カルボン酸塩、カルボキシエステル基、エポキシ基、シアノ基、ヨウ素原子であり、 X^6 および X^7 は同じかまたは異なり、いずれも水素原子またはフッ素原子であり、 R_f^5 は炭素数0—40の2価の含フッ素アルキレン基であり、エーテル結合性酸素原子を含んでいてもよい)で示される官能基含有フルオロオレフィン、または

[0074] [化11]

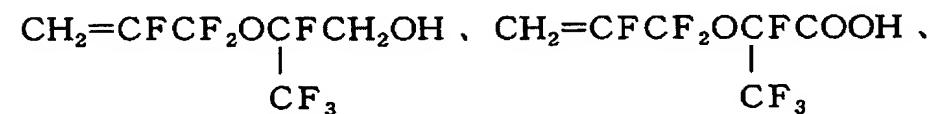
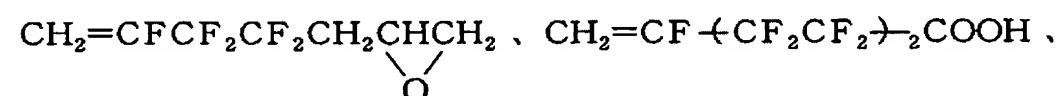
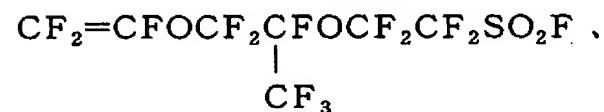
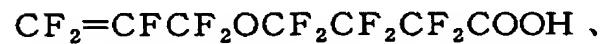
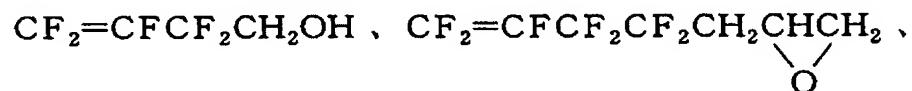
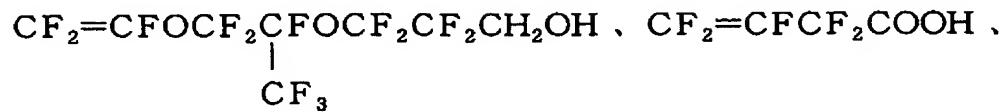
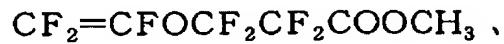


[0075] などがあげられる。

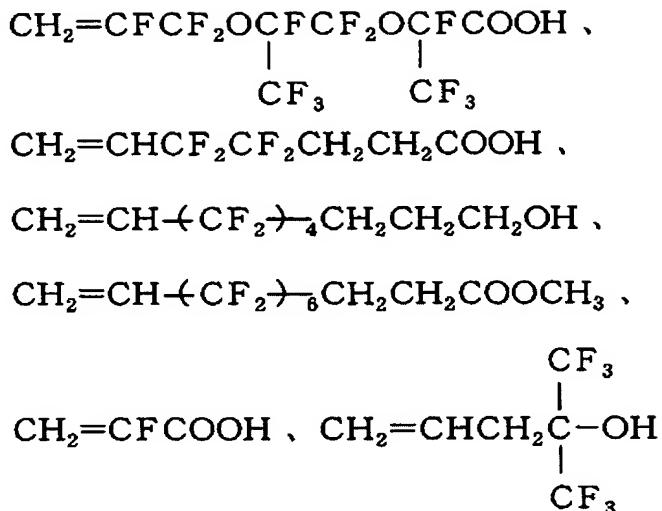
[0076] 官能基含有フルオロオレフィンは、表面改質、架橋密度アップなどの機能性モノマーとして好ましく、ポリフルオロジエン類は、架橋効率の点で好ましい。

[0077] 官能基含有フルオロオレフィンとしては、

[0078] [化12]



[0079] [化13]



[0080] などがあげられる。

[0081] また、官能基含有フルオロオレフィンとして、特開昭62-12734号公報で開示されているモノマー



[0082] フルオロオレフィン以外のエチレン性不飽和化合物としては、特に限定されないが、エチレン(ET)、プロピレン、ブテン、ペンテンなどの炭素数2~10の α -オレフィンモノマー、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのアルキル基が炭素数1~20のアルキルビニルエーテルなどがあげられる。

[0083] 本発明のポリマーの含フッ素エラストマーセグメントを形成するモノマーの組み合せとしては、得られたポリマーを架橋した架橋物の特性の点から、上記 $\text{CX}^2\text{X}^3=\text{CX}^4\text{X}^5$ で示されるフルオロオレフィンを1種以上含むものであることが好ましい。

[0084] 本発明のポリマーの含フッ素エラストマーセグメントが、耐熱性や耐薬品性の点から、VdFからなるエラストマー、またはTFEからなるエラストマーであることが好ましく、VdF/HFP、VdF/TFE/HFP、VdF/TFE/PMVEまたはTFE/PMVEであ

ることがより好ましい。

- [0085] 本発明のハロゲン移動重合によって得られるグラフトまたはブロックポリマーの重量平均分子量は、1000～500000であることが好ましく、2000～200000であることがより好ましい。重量平均分子量が、1000未満であると、充分に硬化が進まない傾向があり、500000を超えると、粘度が高すぎて加工できない傾向がある。
- [0086] 分子量分布(重量平均分子量Mw／数平均分子量Mn)は、1～8であることが好ましい。分子量分布が、8をこえると、フッ素ゴムセグメント、シリコーンゴムセグメントの分子量のばらつきが大きいために物性が低下する可能性がある。
- [0087] また、シリコーンゴムセグメントと、含フッ素エラストマーセグメントの重量比率は、1／99～99／1であることが好ましく、10／90～90／10であることがより好ましい。シリコーンゴムセグメントの比率が、1／99未満であると、シリコーンゴムの特長をほとんど示さず、相溶化剤として用いる場合にもその効果が発揮できない傾向があり、99／1を超えると、フッ素ゴム導入による特性の向上が期待できない。
- [0088] また、本発明のハロゲン移動重合によって得られるポリマーのハロゲン原子含有率は、0.1～10重量%であることが好ましく、0.2～8重量%であることがより好ましい。ハロゲン原子含有率が、0.1重量%未満であると加硫した際の加硫が不充分となり、圧縮永久歪みが悪化する傾向があり、10重量%をこえると架橋密度が高すぎ、伸びが小さすぎるなど、ゴムとしての性能が悪化する傾向がある。
- [0089] ハロゲン移動重合の際に使用する重合開始剤としては、油溶性ラジカル重合開始剤、または水溶性ラジカル開始剤を使用することができる。
- [0090] 本発明で用いる油溶性ラジカル重合開始剤としては、通常周知の油溶性の過酸化物が用いられ、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシカーボネート類、t-ブチルパーオキシソブチレート、t-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジ-t-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが、また、ジ(ω-ハイドロードデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドローテトラデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドローヘキサデカフルオロノノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロ

バレリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(ω -クロロヘキサフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(ω -クロロデカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω -クロロテトラデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、 ω -ハイドロードデカフルオロヘプタノイル- ω -ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル-パーオキサイド、 ω -クロロヘキサフルオロブチリル- ω -クロロデカフルオロヘキサノイル-パーオキサイド、 ω -ハイドロードデカフルオロヘプタノイル-パーアフルオロブチリル-パーオキサイド、ジ(ジクロロペンタフルオロブタノイル)パーオキサイド、ジ(トリクロロオクタフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル)パーオキサイド、ジ(ウンデカクロロドトリアコンタフルオロコサノイル)パーオキサイドなどのジ[パーフルオロ(またはフルオロクロロ)アシル]パーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられる。

- [0091] しかし、代表的な油溶性開始剤である、ジイソプロピルパーオキシカーボネイト(IPP)やジ-n-プロピルパーオキシカーボネイト(NPP)などのパーオキシカーボネイト類は爆発の危険性がある上、高価であり、しかも重合反応中に重合槽の壁面などのスケールの付着が生じやすいという問題があるので、水溶性ラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。
- [0092] 水溶性ラジカル重合性開始剤としては、通常周知の水溶性の過酸化物が用いられ、たとえば、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、t-ブチルパーマレート、t-ブチルハイドロパーオキサイドなどがあげらる。
- [0093] 水溶性ラジカル開始剤の添加量は、特に限定はないが、重合速度が著しく低下しない程度の量(たとえば、数ppm対水濃度)以上を重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は、装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。
- [0094] 本発明の製造法において、さらに乳化剤、分子量調整剤、pH調整剤などを添加してもよい。分子量調整剤は、初期に一括して添加してもよいし、連続的または分割し

て添加してもよい。

[0095] 乳化剤としては、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤などが使用でき、とくにたとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウムなどのフッ素系のアニオン性界面活性剤が好ましい。添加量(対重合水)は、好ましくは50ー5000ppmである。

[0096] 分子量調整剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペンタン、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素、シクロヘキサン、モノヨードメタン、1-ヨードエタン、1-ヨード-n-プロパン、ヨウ化イソプロピル、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 3-ジヨード-n-プロパンなどがあげられるが、ポリマー末端のハロゲン基、アルキルエステル基などの官能基による封鎖率が低下するので極力使用は避ける方が好ましい。

[0097] そのほか緩衝剤などを適宜添加してもよいが、その量は本発明の効果を損なわない範囲とする。

[0098] 本発明のハロゲン移動重合により得られたポリマーは、主鎖および／または側鎖末端にハロゲン基を有するため、末端ハロゲンが有効な加硫点となり効率的に加硫できる。

[0099] また、前記ハロゲン移動重合から得られる、主鎖および／または側鎖末端にハロゲン基を有するポリマーと、一般式(8)で表わされるチオール金属とを反応させて、主鎖および／または側鎖末端に官能基を導入することができる。

[0100] [化14]



[0101] (式中X⁸は、同じかまたは異なり、-OH、または不飽和結合を少なくとも1つ有する炭素数2ー10の炭化水素基であり、R¹²は2価以上の有機基または直接結合であり、Mはアルカリ金属であり、mは1ー3の整数である)

[0102] R¹²は、2価以上の有機基または直接結合であり、2価以上の有機基としては、メチ

レン基、エチレン基、プロピレン基などの炭素数1～10のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基などの炭素数6～20の2価の芳香族炭化水素基、 $-C_6H_4CH_2-$ などのアラルキレン基などをあげることができる。

- [0103] Mは、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)などのアルカリ金属である。
- [0104] また、反応条件としては、特に限定されるものではなく、含フッ素エラストマー、チオール金属、溶媒などの種類により適宜最適な条件を選択すればよい。
- [0105] 本発明の硬化用組成物は、前記ハロゲン移動重合から得られるポリマーおよび／または該ポリマーに一般式(8)で表わされるチオール金属を反応させて得られる、官能基が導入されたポリマー、ならびに加硫剤からなる。
- [0106] 本発明で使用可能な加硫剤としては、採用する加硫系によって適宜選定すればよい。加硫系としてはポリアミン加硫系、ポリオール加硫系、パーオキサイド加硫系のいずれも採用できるが、とくにパーオキサイド加硫系で加硫したときに本発明の効果が顕著に発揮できる。
- [0107] 加硫剤としては、ポリオール加硫系ではたとえば、ビスフェノールAF、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ジアミノビスフェノールAFなどのポリヒドロキシ化合物が、パーオキサイド加硫系ではたとえば α, α' -[ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピル]ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物が、ポリアミン加硫系ではたとえばヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N' -ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミンなどのポリアミン化合物があげられる。しかしこれらに限られるものではない。
- [0108] これらの中でも、加硫性、取り扱い性の点から、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンが好ましい。
- [0109] 加硫剤の配合量はグラフトまたはブロックポリマー100重量部に対して0.01～10重量部であり、好ましくは0.1～5重量部である。加硫剤が、0.01重量部より少ないと、加硫度が不足するため、成形品の性能が損なわれる傾向があり、10重量部をこえると、加硫密度が高くなりすぎるため加硫時間が長くなることに加え、経済的にも好ましくない傾向がある。
- [0110] ポリオール加硫系の加硫助剤としては、各種の4級アンモニウム塩、4級ホスホニウ

ム塩、環状アミン、1官能性アミン化合物など、通常エラストマーの加硫に使用される有機塩基が使用できる。具体例としては、たとえばテトラブチルアンモニウムプロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩；ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、トリブチルアリルホスホニウムクロリド、トリブチル-2-メトキシプロピルホスホニウムクロリド、ベンジルフェニル(ジメチルアミノ)ホスホニウムクロリドなどの4級ホスホニウム塩；ベンジルメチルアミン、ベンジルエタノールアミンなどの一官能性アミン；1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-ウンデカ-7-エンなどの環状アミンなどがあげられる。

[0111] パーオキサイド加硫系の加硫助剤としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリス(ジアリルアミン-s-トリアジン)、トリアリルホスファイト、N, N-ジアリルアクリルアミド、ヘキサアリルホスホルアミド、N, N, N', N' -テトラアリルテトラフタラミド、N, N, N', N' -テトラアリルマロンアミド、トリビニルイソシアヌレート、2, 4, 6-トリビニルメチルトリシロキサン、トリ(5-ノルボルネン-2-メチレン)シアヌレートなどがあげられる。これらの中でも、加硫性、加硫物の物性の点から、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)が好ましい。

[0112] 加硫助剤の配合量はグラフトまたはブロックポリマー100重量部に対して0. 01～10重量部であり、好ましくは0. 1～5. 0重量部である。加硫助剤が、0. 01重量部よりも少ないと、加硫時間が実用に耐えないほど長くなる傾向があり、10重量部をこえると、加硫時間が速くなり過ぎるために加え、成形品の圧縮永久歪も低下する傾向がある。

[0113] また、一般式(8)で示されるチオール金属により、不飽和結合を少なくとも1つ有する炭素数2～10の炭化水素基を官能基として導入したポリマーである場合、ヒドロシリル化反応により、3次元網目構造を形成することができる点から、加硫剤としては、1分子中に2個以上のSi-H基を有する化合物であることが好ましい。

[0114] また、一般式(8)で示されるチオール金属により、不飽和結合を少なくとも1つ有する炭素数2～10の炭化水素基を官能基として導入したポリマーと1分子中に2個以上

のSi—H基を有する化合物が、ヒドロシリル化反応する場合、たとえば白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒などの白金族元素よりなる付加反応触媒(周期律表8族金属、8族金属錯体、8族金属化合物などの8族金属系触媒)などのヒドロシリル化反応触媒および／または反応抑制剤を用いることが好ましい。

- [0115] 一般式(8)で示されるチオール金属により、—OH基を官能基として導入したポリマーである場合、加硫剤としては、酸無水物を用いることが好ましい。酸無水物としては、ピロメリット酸無水物、テトラヒドロフランテトラカルボン酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などがあげられ、ポリアミン化合物としては、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、トリエチレンジアミンなどのポリアミンがあげられ、ポリイソシアート化合物としては、トリエンジイソシアート、ジフェニルメタンジイソシアート、ヘキサメチレンジイソシアートなどがあげられる。上記ポリイソシアート化合物は、プレポリマーや架橋温度を選択することができるブロック型であってもよい。架橋剤としては、また、アジピン酸などのポリカルボン酸、メトキシメチルメラミンなどのアルコキシメチルメラミンなどがあげられる。
- [0116] 本発明のポリマーが、—OH基を有し、かつビニリデン系の含フッ素エラストマーの場合はポリオール架橋系も好ましく用いることができる。
- [0117] さらに通常の添加剤である充填材、加工助剤、カーボンブラック、無機充填剤や、酸化マグネシウムのような金属酸化物、水酸化カルシウムのような金属水酸化物などを本発明の目的を損なわない限り使用してもよい。
- [0118] 本発明の組成物の調製法および加硫法はとくに制限はなく、たとえば、圧縮成形、押出し成形、ransfer成形、射出成形など、従来公知の方法が採用できる。
- [0119] 加硫剤を用いて、含フッ素エラストマーを加硫した成形品の引張破断伸び(E_b)が50—500%であることが好ましい。引張破断伸びが50%未満であると、いわゆる「ゴムらしさ」がなくなり、シール材として適さない傾向があり、500%をこえると、架橋密度が下がり過ぎ、圧縮永久歪み(CS)が悪化する傾向がある。
- [0120] また、成形品の200°C、72時間での圧縮永久歪み(CS)は、10—50%が好ましく、10—30%がより好ましい。圧縮永久歪みが、50%をこえると、シール材としての性能が悪化する傾向がある。

[0121] 上記測定の際の加硫条件としては、下記に示す標準配合、標準加硫条件である。

(標準配合)

ポリマー	100	重量部
トリアリルイソシアヌレート(TAIC)	4	重量部
パーへキサ25B	1.5	重量部
カーボンブラックMT-C	20	重量部

(標準加硫条件)

混練方法 :ロール練り

プレス加硫 :160°Cで10分

オープン加硫:180°Cで4時間

[0122] 本発明のハロゲン移動重合をおこなうことにより得られる少なくとも1種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも1種のフッ素エラストマーセグメントを有するグラフトまたはブロックポリマーは、相溶性の悪い両セグメントを化学的に結合することにより、両セグメントが均質であるポリマーを得ることができ、さらに該ポリマーは、耐薬品性、耐寒性などに優れる。

[0123] 本発明により得られたポリマーは、それ自体に架橋剤を添加して硬化物を得ることもできるし、フッ素ゴムとシリコーンゴムのブレンドを行う際に添加して相溶性を向上させる相溶化剤としても好適に用いられる。

[0124] 本発明の成形品は、以下に示す分野で好適に用いることができる。

[0125] 半導体製造装置、液晶パネル製造装置、プラズマパネル製造装置、プラズマアドレス液晶パネル、フィールドエミッショニディスプレイパネル、太陽電池基板等の半導体関連分野では、O(角)リング、パッキン、シール材、チューブ、ロール、コーティング、ライニング、ガスケット、ダイアフラム、ホース等があげられ、これらはCVD装置、ドライエッチング装置、ウェットエッチング装置、酸化拡散装置、スペッタリング装置、アッシング装置、洗浄装置、イオン注入装置、排気装置、薬液配管、ガス配管に用いることができる。具体的には、ゲートバルブのOリング、シール材として、クオーツウインドウのOリング、シール材として、チャンバーのOリング、シール材として、ゲートのOリング、シール材として、ベルジャーのOリング、シール材として、カップリングのOリング、シ

ール材として、ポンプのOリング、シール材、ダイアフラムとして、半導体用ガス制御装置のOリング、シール材として、レジスト現像液、剥離液用のOリング、シール材として、ウェハー洗浄液用のホース、チューブとして、ウェハー搬送用のロールとして、レジスト現像液槽、剥離液槽のライニング、コーティングとして、ウェハー洗浄液槽のライニング、コーティングとしてまたはウェットエッチング槽のライニング、コーティングとして用いることができる。さらに、封止材・シーリング剤、光ファイバーの石英の被覆材、絶縁、防振、防水、防湿を目的とした電子部品、回路基盤のポッティング、コーティング、接着シール、磁気記憶装置用ガスケット、エポキシ等の封止材料の変性材、クリーンルーム・クリーン設備用シーラント等として用いられる。

[0126] 自動車分野では、ガスケット、シャフトシール、バルブシステムシール、シール材およびホースはエンジンならびに周辺装置に用いることができ、ホースおよびシール材はAT装置に用いることができ、O(角)リング、チューブ、パッキン、バルブ芯材、ホース、シール材およびダイアフラムは燃料系統ならびに周辺装置に用いることができる。具体的には、エンジンヘッドガスケット、メタルガスケット、オイルパンガスケット、クランクシャフトシール、カムシャフトシール、バルブシステムシール、マニホールドパッキン、オイルホース、酸素センサー用シール、ATFホース、インジェクターOリング、インジェクターパッキン、燃料ポンプOリング、ダイアフラム、燃料ホース、クランクシャフトシール、ギアボックスシール、パワーピストンパッキン、シリンドーライナーのシール、バルブシステムのシール、自動変速機のフロントポンプシール、リアーアクスルピニオンシール、ユニバーサルジョイントのガスケット、スピードメーターのピニオンシール、フートブレーキのピストンカップ、トルク伝達のO-リング、オイルシール、排ガス再燃焼装置のシール、ベアリングシール、EGRチューブ、ツインキャブチューブ、キャブレターのセンサー用ダイアフラム、防振ゴム(エンジンマウント、排気部等)、再燃焼装置用ホース、酸素センサーブッシュ等として用いることができる。

[0127] 航空機分野、ロケット分野および船舶分野では、ダイアフラム、O(角)リング、バルブ、チューブ、パッキン、ホース、シール材等があげられ、これらは燃料系統に用いることができる。具体的には、航空機分野では、ジェットエンジンバルブステルシール、燃料供給用ホース、ガスケットおよびO-リング、ローテーティングシャフトシール、油

圧機器のガスケット、防火壁シール等に用いられ、船舶分野では、スクリューのプロペラシャフト船尾シール、ディーゼルエンジンの吸排気用バルブシステムシール、バタフライバルブのバルブシール、バタフライ弁の軸シール等に用いられる。

- [0128] プラント等の化学品分野では、ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイアフラム、O(角)リング、チューブ、シール材、耐薬品用コーティング等があげられ、これらは医薬、農薬、塗料、樹脂等化学品製造工程に用いることができる。具体的には、化学薬品用ポンプ、流動計、配管のシール、熱交換器のシール、硫酸製造装置のガラス冷却器パッキング、農薬散布機、農薬移送ポンプのシール、ガス配管のシール、メッキ液用シール、高温真空乾燥機のパッキン、製紙用ベルトのコロシール、燃料電池のシール、風洞のジョイントシール、耐トリクレン用ロール(纖維染色用)、耐酸ホース(濃硫酸用)、ガスクロマトグラフィー、pHメーターのチューブ結合部のパッキン、塩素ガス移送ホース、ベンゼン、トルエン貯槽の雨水ドレンホース、分析機器、理化学機器のシール、チューブ、ダイアフラム、弁部品等として用いることができる。
- [0129] 医薬品等の薬品分野では、薬栓等として用いることができる。
- [0130] 現像機等の写真分野、印刷機械等の印刷分野および塗装設備等の塗装分野では、ロール等があげられ、それぞれフィルム現像機・X線フィルム現像機、印刷ロールおよび塗装ロールに用いることができる。具体的には、フィルム現像機・X線フィルム現像機の現像ロールとして、印刷ロールのグラビアロール、ガイドロールとして、塗装ロールの磁気テープ製造塗工ラインのグラビアロール、磁気テープ製造塗工ラインのガイドロール、各種コーティングロール等として用いることができる。さらに、乾式複写機のシール、印刷設備の印刷ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、塗布、塗装設備の塗布ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、プリンターのインキチューブ、ロール、ベルト、乾式複写機のベルト、ロール、印刷機のロール、ベルト等として用いることができる。
- [0131] またチューブを分析・理化学機分野に用いることができる。
- [0132] 食品プラント機器分野では、ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイアフラム、O(角)リング、チューブ、シール材、ベルト等があげられ、食品製造工程に用いることができる。具体的には、プレート式熱交換器のシール、自動販売機の電磁弁

シール等として用いることができる。

- [0133] 原子力プラント機器分野では、パッキン、Oリング、ホース、シール材、ダイアフラム、バルブ、ロール、チューブ等があげられる。
- [0134] 鉄板加工設備等の鉄鋼分野では、ロール等があげられ、鉄板加工ロール等に用いることができる。
- [0135] 一般工業分野では、パッキング、Oリング、ホース、シール材、ダイアフラム、バルブ、ロール、チューブ、ライニング、マンドレル、電線、フレキシブルジョイント、ベルト、ゴム板、ウェザーストリップ、PPC複写機のロール、ロールブレード、ベルト等があげられる。具体的には、油圧、潤滑機械のシール、ベアリングシール、ドライクリーニング機器の窓、その他のシール、六フッ化ウランの濃縮装置のシール、サイクロトロンのシール(真空)バルブ、自動包装機のシール、空気中の亜硫酸ガス、塩素ガス分析用ポンプのダイアフラム(公害測定器)、印刷機のロール、ベルト、酸洗い用絞りロール等に用いられる。
- [0136] 電気分野では、具体的には、新幹線の絶縁油キャップ、液封型トランスのベンチングシール、油井ケーブルのジャケット等として用いられる。
- [0137] 燃料電池分野では、具体的には、電極、セパレーター間のシール材や水素・酸素・精製水配管のシール等として用いられる。
- [0138] 電子部品分野では、具体的には、放熱材原料、電磁波シールド材原料、エポキシ等のプリント配線板プリプレグ樹脂の変性材、電球等の飛散防止材、コンピューターのハードディスクドライブのガスケット等に用いられる。
- [0139] 特に、耐燃料油性に優れることから、自動車用の燃料系統に用いられるガスケット、シール材およびホース、O(角)リング、チューブ、パッキン、バルブ芯材、シール材およびダイアフラムに用いることができる。
- [0140] つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。
- [0141] 評価法
<重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)>
装置:HLC-8020(東ソー(株)製)

昭和電工(株)製カラム: GPC KF-806M 2本

GPC KF-802 1本

GPC KF-801 2本

検出器:示差屈折率計

展開溶媒:テトラヒドロフラン

温度:35°C

試料濃度:0.1重量%

標準試料:単分散ポリスチレン各種($(M_w/M_n) = 1.14$ (Max))、TSK standard POLYSTYRENE(東ソー(株)製)

[0142] <圧縮永久歪み>

下記標準配合物を下記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オーブン加硫してO-リング(P-24)を作製し、JIS-K6262に準じて、1次プレス加硫後の圧縮永久歪みおよび2次オーブン加硫後の圧縮永久歪み(CS)を測定する(25%加圧圧縮下に200°Cで72時間保持したのち25°Cの恒温室内に30分間放置した試料を測定)。

(標準配合)

ポリマー	100	重量部
トリアリルイソシアヌレート(TAIC)	4	重量部
パーへキサ25B	1.5	重量部
カーボンブラックMT-C	20	重量部

(標準加硫条件)

混練方法 : ロール練り

プレス加硫 : 160°Cで10分

オーブン加硫: 180°Cで4時間

[0143] <100%モジュラス(M100)>

標準配合物を標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オーブン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6251に準じて測定する。

[0144] <引張破断強度(T_b)および引張破断伸び(E_b)>

標準配合物を標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オーブン加硫して厚さ2mm

mのシートとし、JIS-K6251に準じて測定する。

[0145] <硬度(Hs)>

標準配合物を標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫して厚さ2m mのシートとし、JIS-K6253に準じて測定する。

[0146] <加硫特性>

1次プレス加硫時にJSR型キュラストメータII型、およびV型を用いて170°Cにおける加硫曲線を求め、最低粘度(ML)、加硫度(MH)、誘導時間(T_{10})および最適加硫時間(T_{90})を求める。

[0147] <組成分析>

^{19}F -NMR(ブルカーバイオスピン(株)社製AC300P型)により測定した。

[0148] <元素分析>

(株)ジェイ・サイエンス・ラボ製 CHN CORDER MT-5

Orion製 Fイオンメーター

microprocessor ionanalyzer/901

[0149] 実施例1

特開昭62-12734号公報記載の方法に従い、 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ (IFM-1)を合成した。ステンレス製オートクレーブにIFM-1を5.2g仕込み、窒素置換を行った後にビニリデンフルオライド(VdF)600g、ヘキサフルオロプロピレン1500gを仕込み、25°Cに保ち、 $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{F}$ で20wt%に希釈した[$\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{COO}-$]₂ (DLP)を1.6mL添加し重合を開始させた。30時間反応後に、さらにDLPを1.6mL添加し、66時間後に圧力が1.85MPaから1.65MPaに減少したところでガスマノマーを排出し、重合反応を終了した。水飴状のポリマーAが255g得られた。ポリマーAの組成はVdF/HFP=80/20であり、GPCにて求めたポリスチレン換算の数平均分子量は2500、重量平均分子量は4800であり、Mw/Mnは1.92であった。

[0150] つぎにポリマー末端にアミノ基を含有し、ジメチルシロキサン単位を含む液状シリコーンゴムDMS-A15(Gelest社製、分子量3000、NH₂濃度1.1wt%)20gと、上記ポリマーA47gを50°Cにて約1時間攪拌することにより初期は2相に分離していたポリ

マーが均一相となり粘度が上昇した。このポリマーをアセトンにて洗浄する事で未反応のポリマーAを除去し、61gのフッ素ゴムシリコーンゴムそれぞれのセグメントを有するブロックポリマーを得た。

[0151] 得られたフッ素ゴムシリコーンゴムブロックポリマー10gにトリアリルイソシアネート(TAIC: 日本化成(株)製)0. 4g、パーへキサ2. 5B(日本油脂(株)製)0. 15gを混合し、JSRキュラストメーターにて160°Cで硬化挙動を調べた。誘導時間1. 9分、最適加硫時間3. 5分、最低トルク0. 0kgf、最大トルク1. 4kgfを示し、半透明で褐色の硬化物を得た。

[0152] 実施例2

実施例1で得られたフッ素ゴムシリコーンゴムブロックポリマー20gとパーオキサイド加硫可能なフッ素ゴムB(ダイエルG801、ダイキン工業(株)製)90g、パーオキサイド加硫可能なシリコーンゴムC(DMS-V42 Gelest社製)90gをロールにて分散させ、TAIC 8g、パーへキサ25B 3g、MTカーボン(N990、Cancorb Ltd. 製)を混合し硬化用組成物を得た。この組成物を160°Cにて15分間プレス加硫し、その後、オープンにて180°Cで4時間熱処理することにより、架橋シートを得た。この架橋シートの機械的特性は100%モジュラスが1. 2MPa、引張強度5. 5MPa、伸び480%、硬度(JIS A)65であった。

産業上の利用可能性

[0153] 本発明により、耐油性、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、低硬度、耐寒性に優れる少なくとも1種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも1種のフッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマーを得ることができる。

請求の範囲

- [1] 少なくとも1種のシリコーンゴムセグメントと少なくとも1種の含フッ素エラストマーセグメントからなるグラフトまたはブロックポリマー。
- [2] 含フッ素エラストマーセグメントが、ビニリデンフルオライドからなるエラストマーセグメントまたはテトラフルオロエチレンからなるエラストマーセグメントである請求の範囲第1項記載のグラフトまたはブロックポリマー。
- [3] シリコーンゴムセグメントが、ジメチルシロキサン単位、および／またはメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルシロキサン単位を有する請求の範囲第1項または第2項記載のグラフトまたはブロックポリマー。
- [4] 一般式(1)：
 - [化1]



(式中、 X^1 は、ヨウ素原子または臭素原子であり、 R_f^1 は、酸素原子を含むことも可能な炭素数1～30の2価のアルキレン基であり、 R^1 は、炭素数1～3のアルキル基である)で示される含フッ素化合物に含フッ素モノマーを重合して得られた含フッ素エラストマーセグメントを有する含フッ素化合物と、アミノ基を1個以上有するシリコーンゴムとを反応させて得られる請求の範囲第1項、第2項または第3項記載のグラフトまたはブロックポリマー。

- [5] 請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載のポリマーおよび加硫剤からなる硬化用組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/008114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G81/02, C08F283/12, C08L51/08, C08L83/10, C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G81/02, C08F283/12, C08L51/08, C08L83/10, C08K5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-308806 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 21 December, 1990 (21.12.90), Claims; page 3, upper left column, line 8 to page 7, upper left column, line 2; page 8, upper left column, line 7 to upper right column, line 13; page 8, upper right column, line 14 to page 10, lower right column, the last line; tables 1 to 3 (particularly, examples 1 to 7) (Family: none)	1-3,5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 August, 2004 (26.08.04)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 56-28219 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 March, 1981 (19.03.81), Claims (particularly, 1, 5 to 8, 12), page 3, lower left column, line 3 to page 5, lower left column, line 5; page 7, lower left column, line 18 to page 9, lower right column, the last line & FR 2463785 A1 & DE 3030882 A & GB 206066 A & US 4314043 A1 & IT 1209341 B	1-3,5
P,X	JP 2004-69760 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims; Par. Nos. [0036] to [0074], [0076] to [0091] (Family: none)	1-3,5
P,X	JP 2003-201401 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 July, 2003 (18.07.03), Claims; Par. Nos. [0016] to [0028], [0032] to [0033], [0040], [0042] to [0045] (Family: none)	1-3,5
X	JP 11-228631 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 13 June, 1999 (13.06.99), Claims; Par. Nos. [0014] to [0029], [0041], [0046] to [0061] (Family: none)	1-5
A	JP 5-148400 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 June, 1993 (15.06.93), Full text & EP 544265 A1	1-5
A	JP 4-180932 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 June, 1992 (29.06.92), Full text & CA 2055103 A1 & US 5483000 A1 & EP 485906 A2	1-5

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08G 81/02, C08F 283/12, C08L 51/08, C08L 83/10
C08K 5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08G 81/02, C08F 283/12, C08L 51/08, C08L 83/10
C08K 5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2-308806 A (東芝シリコーン株式会社) 1990.1 2. 21, 特許請求の範囲, 3頁左上欄8行~7頁左上欄2行, 8 頁左上欄7行~右上欄13行, 8頁右上欄14行~10頁右下欄末 行, 表-1~表-3 (特に実施例1~7) (ファミリーなし)	1-3, 5
X	J P 56-28219 A (旭硝子株式会社) 1981.03.19, 特許請求の範囲 (特に1, 5-8, 12), 3頁左下欄3行~5頁 左下欄5行, 7頁左下欄18行~9頁右下欄末行 & FR 24 63785 A1 & DE 3030882 A & GB 2	1-3, 5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 08. 2004

国際調査報告の発送日

14. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J 8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C(続き) 関連すると認められる文献	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*		
	06066 A & US 4314043 A1 & IT 1 209341 B	
PX	JP 2004-69760 A(富士写真フィルム株式会社) 2004.03.04, 特許請求の範囲, 段落【0036】-【0074】, 【0076】-【0091】(ファミリーなし)	1-3, 5
PX	JP 2003-201401 A(信越化学工業株式会社) 2003.07.18, 特許請求の範囲, 段落【0016】-【0028】, 【0032】-【0033】, 【0040】, 【0042】-【0045】(ファミリーなし)	1-3, 5
X	JP 11-228631 A(凸版印刷株式会社) 1999.06.13, 特許請求の範囲, 段落【0014】-【0029】, 【0041】-【0046】-【0061】(ファミリーなし)	1-3, 5
A	JP 5-148400 A(旭硝子株式会社) 1993.06.15, 全文 & EP 544265 A1	1-5
A	JP 4-180932 A(旭硝子株式会社) 1992.06.29, 全文 & CA 2055103 A1 & US 5483000 A1 & EP 485906 A2	1-5